

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-276950

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月13日

G 01 N 21/77
21/41

B 7055-2G
Z 7458-2G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 過酸化水素濃度測定装置

⑮ 特 願 平1-42153

⑯ 出 願 平1(1989)2月22日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)12月30日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-333433

⑳ 発 明 者 安 藤 汀 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

㉑ 発 明 者 加 藤 隆 史 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

㉒ 発 明 者 水 嶋 康 之 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

㉓ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

㉔ 代 理 人 弁理士 小島 清路

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

過酸化水素濃度測定装置

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも内壁に過酸化水素分解促進物質を有し、過酸化水素濃度測定用被検液を導入する導入口と該被検液を導出する導出口とを具備する管状体と、

該導入口側又は導出口側に位置する該管状体の一端側に、直接に又は送光用光ファイバを介して、配置される発光素子と、

上記導出口側又は導入口側に位置する上記管状体の他端側に、直接に又は受光用光ファイバを介して、配置される受光素子と、を具備することを特徴とする過酸化水素濃度測定装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、過酸化水素濃度測定装置に関し、更に詳しく言えば、連続測定が可能で、電気的ノイズを受けにくく、広い濃度範囲で良好な測定がで

き、更には必要に応じて工程の遠隔管理ができる過酸化水素濃度測定装置に関する。

本発明は、化学、医薬品、食品工業の工程管理、環境計測又は医療診断、計測等に、更にはグルコース等の濃度を測定するバイオセンサ等に利用される。

〔従来の技術〕

従来の過酸化水素濃度測定装置としては、内部に充填された所定の電極液、カソード、アノード及びこのカソード表面に配置され酵素(過酸化水素)が通過可能な樹脂膜(テフロン膜等)をもつ酵素電極(過酸化水素電極)からなるものが知られている(「バイオセンシング」、P. 42、佐部征夫編・著、啓学出版(株)発行)。これは、カソード(白金極板)上での過酸化水素の分解反応により生じる電流又は電位を計測して、過酸化水素濃度を検出していた。

また、光を利用した過酸化水素濃度分析装置としては、過酸化水素により酸化され発色する色素を加えて特定波長の吸光度から濃度を測定する装

置も知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来の電気を利用するものはノイズの影響を受け易く又分析速度が十分に速いとは言えない。上記光を利用した装置は、発色反応が不可逆であるため連続測定が困難であり、またこの色素は有機物であるので、長寿命又は安定性等の点でも問題がある。

本発明は、上記観点に鑑みてなされたものであり、所定の酸化物等が過酸化水素の分解を促進すること、更に、この分解促進物質を用いて管状体内でこの過酸化水素を分解させて過酸化水素の半径方向での濃度勾配を生じさせることにより、光の伝播特性が変化すること、を見出して完成されたものである。

本発明は、連続測定が可能で、分析速度が速くて電氣的ノイズを受けにくくかつ広い濃度範囲で良好に測定することができる過酸化水素濃度測定装置を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

eO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 V_2O_5 、及び過酸化水素分解酵素のうちの少なくとも1種を用いることができる。又この被覆層を形成する場合には管状体の所定部分に形成させるものとしてことができ、通常、内壁面の全面に被覆させるが、その一部であっても良い。

〔作用〕

被検液が管状体内部を通過して行く間に、内壁と液の界面部分で過酸化水素の分解反応が生じる。従って第2図(A)に示すように、管状体の中心軸から半径方向に過酸化水素の濃度分布が発生するので、それに伴って屈折率の分布が生じることになる。尚、分解促進物質を有しない管状体を使用した場合であって過酸化水素の分解が生じないため濃度分布が生じない場合を、同図(B)に示す。この分布の勾配は被検液の過酸化水素濃度が高くなる程、大きくなる。

そして光ファイバ2から被検液へ入射した光8は、第3図に示すように、液の屈折率勾配のため壁面への入射角(θ)が減少させられ、そのため

本発明の過酸化水素濃度測定装置は、管状体と発光素子と受光素子とを具備することを特徴とし、

この管状体は、少なくとも内壁に過酸化水素分解促進物質を有し、過酸化水素濃度測定用被検液を導入する導入口と該被検液を導出する導出口とを具備し、上記発光素子は、導入口側又は導出口側に位置する上記管状体の一端側に、直接に又は送光用光ファイバを介して、配置され、上記受光素子は、上記導出口側又は導入口側に位置する上記管状体の他端側に、直接に又は受光用光ファイバを介して、配置される。

上記管状体は、少なくとも内壁に過酸化水素分解促進物質を有すればよく、この過酸化水素促進物質のみにて又はこの物質を主体として管状体を焼成等して製作してもよいし、この促進物質を含まない管状体を形成しその内壁にこの促進物質のみ又はこれを主として含む組成物を用いて被覆膜を形成した構成としてもよい。

この過酸化水素分解促進物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 PbO 、 Pb_2O_3 、 PbO_2 、 F

壁面での吸収、散乱が少なくなるとともに反射の回数も減少する。尚、同図中、9は屈折率勾配を有しない光を示す。従って本発明の場合には、過酸化水素が存在しない場合よりも、また内壁に上記分解促進物質を有しなくて濃度分布を生じない場合よりも、受光素子に強い光が届くことになるので、過酸化水素の濃度が増すに従って受光量が大きくなり、両者は比例の関係を示すこととなる。

〔発明の効果〕

上記作用に示すように、本測定装置においては、過酸化水素濃度の広い範囲まで良好な比例関係特に直線性を示すので、その測定に極めて好都合である。また、電氣的方法と比べて電氣的ノイズを受けにくいので安定して測定することができ、色素法と異なり連続測定ができる。更に、光ファイバを用いる場合には、この光ファイバを延長することにより工程の遠隔管理ができ、大変有用である。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

上記過酸化水素分解促進物質のうち代表的な酸化銅 CuO を用いて、測定装置を製作して過酸化水素濃度と光電流の関係を測定した。本測定装置の縦断面図を第1図に示した。

本装置は、管状体1と送光用光ファイバ2と受光用光ファイバ3と発光素子4と受光素子5と被検液7を導入するための被検液供給装置6とからなる。

この管状体1は内径が3mmφ、外径6mmφ、長さ120mmであり、酸化銅 CuO から構成される。そして、この管状体1の一端には、ゴムシール13を介して送光用光ファイバ2の一端が挿入され、かつこの近くの端側側面に被検液導入口11が取付けられている。また、管状体1の他端には、ゴムシール14を介して受光用光ファイバ3の一端が挿入され、かつこの近くの端側側面に被検液導出口12が取付けられている。尚、この光ファイバ2、3は逆に取り付けてもよい。このゴムシール部分13、14は、他の本体部との一体物（一体成形体又は接合体）であってもよく、その

して所定の粉末を製作した。

この粉末をラバープレス成形法にて、圧力1000kg/cm²のもとで上記管状体形状に成形し、その後1000℃で1時間、大気雰囲気中で焼成して、上記管状体1を製作した。

この管状体1の両端にしかもそのほぼ中心上に光ファイバ2、3を装着し、更に所定位置に上記LED4、フォトダイオード5等を装着して、本測定装置を製作した。そして、この装置の導入口11の一端から、各種過酸化水素濃度の被検液7を毎分1ml/分の流量で、被検液供給装置6のポンプを駆動させることにより供給した。次いで、この管状体1の内部を被検液7が通過する際の光電流を、上記フォトダイオードを用いて測定した。この結果である過酸化水素濃度と光電流値の関係を第4図に示した。

次いで、以下のように過酸化水素分解促進物質を有しない比較例を行った。即ち、上記と同形状のガラス管（比較例1）及びアルミナ磁器管（比較例2）を用いて上記と同様に試験を実施した。

材質も問わない。

両光ファイバ2、3は、長さ約1.000mmで、その材質はガラスである。発光素子4としては、発光ダイオード（LED）ランプを用い、送光用光ファイバ2の他端に配置されている。受光素子5としては、フォトダイオードを用い受光用光ファイバ3の他端に対向するように配置され、この他端から受光する光量を電流値として検知する構成となっている。

そして、上記管状体1の導入口11には、被検液7を供給するための被検液供給装置6がポンプを介して接続されている。

管状体1は以下のようにして製作された。即ち、酸化銅（ CuO 試薬、粒径1.5μm）300g及び脱イオン水200gを15mmφのアルミナ球500gとともに、内容積1ℓのアルミナ質ポットに入れ、84rpmで24時間粉砕した。次にポリビニルアルコールを3g追加し、更に24時間混合する。このようにして泥漿を製作し、この泥漿を冷凍乾燥して、60メッシュの篩を通

尚、酸化銅は真黒であったが、ガラス管及びアルミナ磁器管は透光性であるので、実施例と比較例の測定条件を近似させるために、本比較例では管全体を光遮断箱で覆った。この結果も第4図に示した。

この図に示すように、比較例1及び2ともに、濃度を高くしても光電流値の絶対値が小さくかつそれと過酸化水素濃度との関係における勾配（変化）も極めて小さいので、その濃度に対する十分な感度を得られずその検出には適さない。

一方、本実施例では、広い濃度範囲において傾きの大きな良好な直線関係を示した。従って本装置を用いれば、広い濃度範囲において過酸化水素の濃度を良好にしかも感度よく測定することができる。また、この光ファイバを更に延長することにより、工程の遠隔管理が容易にでき、更に電氣的ノイズを受けずに高速度で、連続測定をすることもできる。また他の酸化物（ Cu_2O 、 PbO 、 FeO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 又は V_2O_5 ）を用いても、上記と同様に良好な結

果を示した。

尚、本発明においては、上記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、上記管状体とは、被検液を通過させるものであればよく、その大きさ、長さ、全体形状、断面形状、材質等は、目的、用途により種々のものを選択することができる。例えば、その全体形状も直管状でなく曲管状であってもよいし、その横断面形状も通常は真円であるが四角、六角、楕円等とすることもでき、更にはハニカム状又は連根状のように複数の流路孔を有してもよい。また、分解促進物質と他の材料とから構成される場合には、この促進物質を50重量%以上含むのが好ましい。尚、被覆層を形成する場合、この膜厚、気孔率、その形成方法等は問わない。この場合の本体材質は、通常、セラミックであるが、これに限定されない。

また、発光側及び受光側に光ファイバを用いずに、発光素子及び受光素子を直接に管状体に取り

つけた構成としてもよいし、又はその一方に光ファイバを構成しその他方には直接素子を取りつけた構成としてもよい。光ファイバの長さ、太さ、材質、形態、取付け位置等も種々選択でき、例えば材質はガラスに限らず樹脂でもよい。

更に、発光素子としてはLEDに限らず、アルゴン等のレーザー光も使用することができる。受光素子としても、他の公知のものを用いることもできる。

本装置は、過酸化水素濃度を直接に検出するものであり、この過酸化水素濃度検出により他物質濃度の測定ができるものにも利用できる。例えば、その前段にグルコースオキシダーゼ固定化セルを設けることにより、グルコースの濃度を測定でき、従って本装置はバイオセンサとしての応用もできる。

参考例として、過酸化水素と同様に、触媒により分解して拡散又は揮散が容易な物質（酸素、窒素、塩素、炭酸ガス等）を生じさせ溶解物質濃度を減少させる物質の測定にも、応用できる。この

場合、この物質の分解を促進するような触媒物質を管状体の内壁に保持させることは、本発明と同様である。例えば、このような物質として、硝酸アンモニウム（ NH_4NO_3 ）又は亜硝酸アンモニウム（ NH_4NO_2 ）等がある。

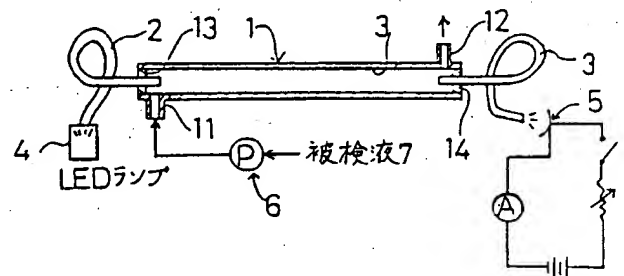
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例に係わる過酸化水素濃度測定装置の説明断面図、第2図は管状体の半径方向に濃度（屈折率）の分布が生じることを示す説明図、第3図は管状体を通る光の軌跡を示す説明図、第4図は実施例において過酸化水素濃度と光電流値との関係を示すグラフである。

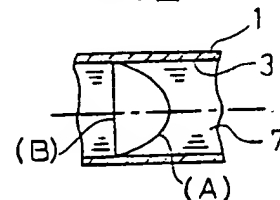
1：管状体、11：導入口、12：導出口、13：内壁、2：発光側光ファイバ、3：受光側光ファイバ、4：発光素子、5：受光素子、6：被検液供給装置、7：被検液。

特許出願人 日本特殊陶業株式会社
代理人 弁理士 小島清路

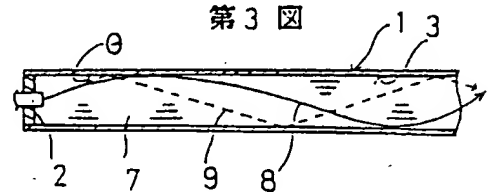
第1図



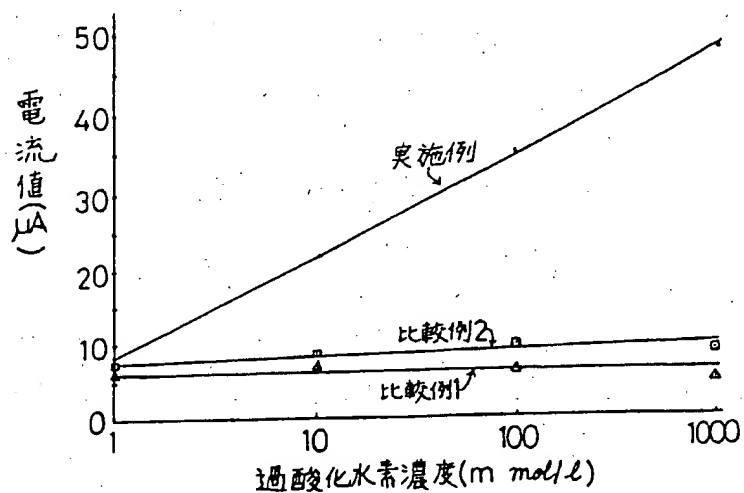
第2図



第3図



第4図



第1頁の続き

⑫発明者	青木	秀保	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑬発明者	大蔵	常利	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑭発明者	徳本	淳一	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑮発明者	黒川	朱	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

CLIPPEDIMAGE= JP402276950A

PAT-NO: JP402276950A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02276950 A

TITLE: INSTRUMENT FOR MEASURING CONCENTRATION OF HYDROGEN PEROXIDE

PUBN-DATE: November 13, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ANDO, MIGIWA

KATO, TAKASHI

MIZUSHIMA, YASUYUKI

AOKI, HIDEYASU

OKURA, TSUNETOSHI

TOKUMOTO, JUNICHI

KUROKAWA, AKEMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NGK SPARK PLUG CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01042153

APPL-DATE: February 22, 1989

INT-CL (IPC): G01N021/77;G01N021/41

US-CL-CURRENT: 250/361C

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the measuring instrument which can make continuous measurement, is high in an analyzing speed and is wide in a measuring concn. by effecting the decomposing reaction of hydrogen peroxide at the boundary part between the inside wall and the liquid to be inspected during the passage of the liquid through the inside of a tubular body.

CONSTITUTION: The tubular body 1 is constituted of copper

oxide which is a hydrogen peroxide decomposition accelerating material and one end of an optical fiber 2 for transmission is inserted via a rubber seal 13 into one end thereof. An introducing port 11 for the liquid to be inspected is mounted on the side face thereof. One end of an optical fiber 3 for light receiving is inserted via a rubber seal 14 into the other end of the tubular body 1 and a leading out port 12 for the liquid to be inspected is mounted on the side face thereof. A light emitting element 4 and a light receiving element 5 are provided to face each other at the other end of the optical fibers 2, 3. Incident light 8 from the optical fiber 2 to the liquid to be inspected is decreased in the incident angle θ ; on the wall surface by the refractive index gradient based on the concn. distribution of the hydrogen peroxide, by which the absorption and scattering at the wall surface are decreased and the number of reflections is decreased as well. The quantity of the received light is, therefore, increases with an increase in the concn. of the hydrogen peroxide.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio